

玻璃钢复合材料耐海水腐蚀性能及抗Cl⁻渗透寿命预测

聂亚楠¹ 沈浩² 谷坤鹏¹ 王成启¹

1. 中交上海三航科学研究所有限公司 上海 200032;
2. 上海宏韵新型建材有限公司 上海 201500

摘要:采用70℃、3.5% (质量分数) 的海盐溶液对不饱和聚酯玻璃钢及环氧乙烯基酯玻璃钢进行加速老化实验,研究了玻璃钢的耐海水腐蚀性能,并对2 mm厚的玻璃钢防护层的抗Cl⁻渗透寿命进行了预测。结果表明:不饱和聚酯玻璃钢在海水中容易发生水解腐蚀,其抗Cl⁻渗透寿命约为30 a;而环氧乙烯基酯玻璃钢的抗Cl⁻渗透寿命约为70 a,具有更好的耐海水腐蚀性能。

关键词:玻璃钢 加速老化 抗Cl⁻渗透 寿命预测

中图分类号:TQ323.4 文献标识码:A 文章编号:1005-4537(2016)04-0357-06

Seawater Corrosion Resistance and Service Life Prediction of Glass Fiber Reinforced Plastic Composites

NIE Yanan¹, SHEN Hao², GU Kunpeng¹, WANG Chengqi¹

1. CCCC Shanghai Third Harbor Engineering Science & Technology Research Institute Co., Ltd., Shanghai 200032, China;
2. Shanghai HongYun New Construction Materials Co., Ltd., Shanghai 201500, China

Abstract: The anti-corrosion performance of glass fiber reinforced plastic (GFRP) composites was evaluated by immersion test in 3.5% (mass fraction) sea salt solutions at 70 °C in terms of the decreasing trend of the pH value of the solution, the mass variation rate, and the bending strength retention rate of GFRP composites with time. While the surface morphology of the fractured surface of the composites, especially the glass fiber/resin interface before and after corrosion was examined by SEM. The concrete sample wrapped with GFRP composites was used to examine the time when Cl⁻ penetrated through the GFRP layer. And, the life of resistance to Cl⁻ penetration of 2 mm thick GFRP composites was predicted. Results showed that the life of resistance to Cl⁻ penetration for the unsaturated ester based GFRP composite was about 30 a; while the epoxy vinyl ester based GFRP composite was about 70 a.

Key words: glass fiber reinforced plastic, accelerated aging, resistance to Cl⁻ penetration, life prediction

定稿日期: 2015-09-30

基金项目: 中国交通建设股份有限公司科技开发项目 (2012-ZJKJ-13) 资助

作者简介: 聂亚楠, 男, 1987年生, 硕士, 工程师

通讯作者: 王成启, E-mail: tjwucq@163.com, 研究方向为海工高性能混凝土及防腐材料

DOI: 10.11902/1005.4537.2015.173

1 前言

海水中的Cl⁻是强腐蚀性物质,直接暴露于其中的钢桩、大管桩、PHC桩等桩基础极易遭受腐蚀。钢管桩在海水中主要发生电化学腐蚀,造成结构破坏^[1]。对预应力钢筋混凝土桩基础来说,当Cl⁻渗透过混凝土层到达钢筋表面时,也会造成钢筋锈蚀,钢筋

体积膨胀,使混凝土胀裂、剥落,造成结构破坏^[2]。尤其是处于潮差区段的桩基础,直接处于海水腐蚀最严重的区域,是整个结构最易遭受侵蚀破坏的部位,桩基础耐久性也成为制约大型海洋工程结构使用寿命的瓶颈技术^[3]。采用耐腐蚀性钢材、高性能混凝土等从本体材料出发的措施,可使桩基础寿命达到约 50 a^[4]。但随着工程质量要求的日益提高,一些大型码头、跨海大桥等重要结构的设计使用寿命要求达 100 a 甚至 120 a 以上,因此必须采取附加防腐措施才能保证耐久性的要求^[5]。而常用的涂层等附加防腐措施的寿命一般为 15~20 a,也难以满足高耐久性的要求。

玻璃钢是由玻璃纤维作增强材料和树脂作粘结剂复合而成的一种新型材料,它具有轻质高强、耐蚀性好、具有可设计性和灵活的成型性等优点,特别是其优异的耐蚀性能,尤其适用于海洋中的腐蚀环境^[6,7]。日本及欧洲等国家都将玻璃钢纳入了具有 50~100 a 使用寿命的材料范畴^[8]。189 不饱和聚酯玻璃钢是目前海洋工程防腐中广泛应用的玻璃钢,而环氧乙烯基酯玻璃钢是在不饱和聚酯基础上发展起来的具有更优异耐蚀性能的玻璃钢。采用玻璃钢对桩基础的水位变动区和浪溅区进行包覆是一项行之有效的附加防腐措施,它比涂层等防腐措施具有更好的耐久性和力学性能^[9]。虽然玻璃钢包覆桩基础防腐在海洋工程中得到广泛应用,但玻璃钢的耐海水腐蚀及抗 Cl⁻ 渗透寿命仍未得到有效验证。本文通过加速老化实验,研究了不饱和聚酯玻璃钢 (UP GFRP) 及环氧乙烯基酯玻璃钢 (EVE GFRP) 的耐海水腐蚀性能,并对厚度为 2 mm 的玻璃钢防护层的抗 Cl⁻ 渗透寿命进行了有效预测。

2 实验方法

2.1 试样制备

原材料:189#不饱和聚酯树脂和 CWR400D 中碱玻璃纤维布购于常州桦立科新材料有限公司;MFE-2 环氧乙烯基酯树脂购于华东理工大学华昌聚合物有限公司;过氧化甲乙酮购于阿克苏诺贝尔化学品(宁波)有限公司;异辛酸钴购于上海涂料有限公司长风化工厂。

玻璃钢制备:采用手糊成型法,分别制备五层树脂、四层玻璃纤维布的 189 不饱和聚酯玻璃钢与 MFE-2 环氧乙烯基酯玻璃钢,试样尺寸为 400 mm×400 mm×2 mm。

玻璃钢包覆混凝土试样制备:根据 JCT 335-2011 的方法制备、养护及处理混凝土试样,混凝土

试样长宽高尺寸为 400 mm×100 mm×100 mm。然后采用手糊成型法,分别在混凝土试样表面包覆五层树脂、四层玻璃纤维布的 189 不饱和聚酯玻璃钢和 MFE-2 环氧乙烯基酯玻璃钢,包覆厚度约为 2 mm。

2.2 实验方法

参照 GB/T 1462-2005 进行质量变化率实验,实验介质为 3.5% (质量分数) 海盐和去离子水配制而成的人工海水,初始 pH 值为 6.58,实验温度为 70 ℃。结果以相对于试样质量的吸水率表示。

参照 GB/T 1449-2005 进行弯曲强度保留率实验,制备玻璃钢弯曲强度测试试样并放入 70 ℃ 人工海水中浸泡。每隔一定时间取出部分试样,采用三思材料万能试验机测试玻璃钢试样的弯曲强度,实验结果以相对于初始弯曲强度的保留率表示。

制备玻璃钢缺口冲击强度测试试样并放入 70 ℃ 人工海水中浸泡。每隔一定时间取出部分试样,采用简支梁式冲击测试仪冲断试样,采用 HITA-CHI S-3400 扫描电子显微镜 (SEM) 对冲断试样的断面喷金后进行形貌观察。

将玻璃钢包覆混凝土试样放入 70 ℃ 人工海水中浸泡。每隔一定时间取出部分试样,铲离混凝土表面玻璃钢包覆层,磨取约 5 g 表层 1~2 mm 的混凝土,用硝酸萃取 Cl⁻ 并用 AgNO₃ 溶液滴定渗入混凝土表层的 Cl⁻ 含量,扣除空白样中的 Cl⁻ 含量。结果以相对于混凝土质量的百分比表示。

3 结果与讨论

3.1 质量变化率

189 不饱和聚酯玻璃钢与 MFE-2 环氧乙烯基酯玻璃钢在 70 ℃ 人工海水中的质量变化率与浸泡时间的关系如图 1 所示。

玻璃钢在高温海水中的质量变化包括吸水、可

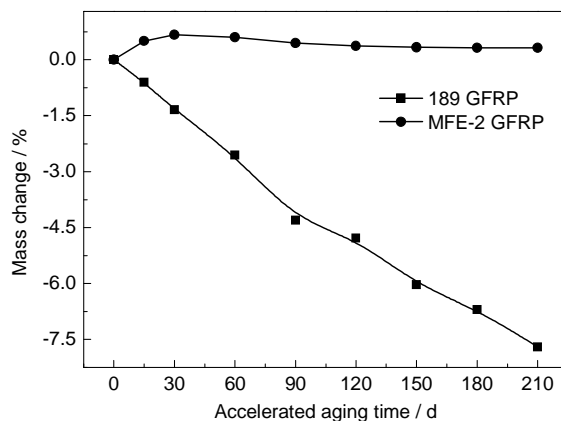


图1 质量变化率与加速老化时间的关系

Fig.1 Effects of accelerated aging time on mass change

溶性化合物向溶液中扩散和树脂水解等过程^[10]。从图1可以看出, 189 不饱和聚酯玻璃钢的质量变化率随时间增加急剧下降, 质量变化率为负值, 这是由于树脂基体水解造成的。随着时间的增加, 浸泡 189 不饱和聚酯玻璃钢的溶液逐渐由无色变成浅黄色, 210 d 后溶液的 pH 值由初始的 6.58 下降到 2.13, 这表明不饱和聚酯树脂发生了严重的水解腐蚀。而 MFE-2 环氧乙烯基酯玻璃钢的质量变化率先升高后下降, 最后趋于稳定。在前 30 d, 水分子向玻璃钢内部扩散的速率大于可溶性化合物向溶液中扩散的速率, 质量变化率增加; 30 d 后, 可溶性化合物扩散速率增加, 质量变化率下降; 90 d 后, 水分子扩散与可溶性化合物扩散达到平衡状态, 质量变化率不再随时间变化。MFE-2 环氧乙烯基酯玻璃钢的质量变化率一直为正值, 没有出现树脂基体水解现象。从分子结构来讲, 酯基的水解是造成玻璃钢化学腐蚀的最主要因素。MFE-2 环氧乙烯基酯树脂分子链上的酯基密度仅为 189 不饱和聚酯树脂分子链上酯基密度的 1/3, 而且酯基都处于可交联的双键临位, 与疏水的苯乙烯发生共聚交联反应生成网状结构后具有高度的水解稳定性^[11]。因此, MFE-2 环氧乙烯基酯玻璃钢比 189 不饱和聚酯玻璃钢具有更好的耐海水腐蚀性能。

3.2 弯曲强度保留率

189 不饱和聚酯玻璃钢与 MFE-2 环氧乙烯基酯玻璃钢在 70 °C 海水中的弯曲强度保留率与加速老化时间的关系如图 2 所示。可以看出, 189 不饱和聚酯玻璃钢与环氧乙烯基酯玻璃钢的弯曲强度保留率随时间增加而持续降低。随着加速老化时间的增加, 水分子通过玻璃钢表面孔隙及树脂基体-玻璃纤维界面间的毛细孔向玻璃钢内部扩散, 树脂基体-纤维

界面间的作用力逐渐被破坏^[12], 玻璃钢的弯曲强度保留率随时间增加持续下降。189 不饱和聚酯玻璃钢弯曲强度保留率的下降速率比 MFE-2 环氧乙烯基酯玻璃钢快。由于不饱和聚酯树脂发生了水解反应, 树脂基体产生了大量微小裂纹, 连续相结构遭到破坏, 不能很好的分散应力, 所以 189 不饱和聚酯玻璃钢的弯曲强度保留率下降更快。而 MFE-2 环氧乙烯基酯玻璃钢弯曲强度保留率的下降主要是由树脂基体-纤维界面间的作用力破坏造成的, 没有发生树脂水解反应, 弯曲强度保留率较高。

3.3 形貌观察

189 不饱和聚酯玻璃钢加速老化前后冲击断面的 SEM 像如图 3 所示。可以看出, 老化前, 树脂基体与纤维界面结合紧密, 界面作用力强, 玻璃钢的力学强度高。老化 60 d 后, 纤维与树脂基体分离, 纤维周

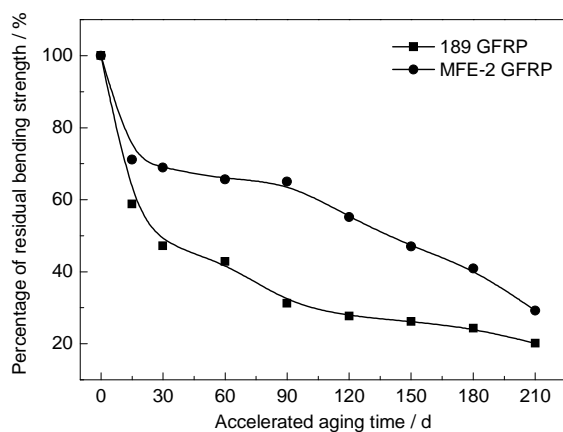


图2 弯曲强度保留率与加速老化时间的关系

Fig.2 Effects of accelerated aging time on retention rate of bending strength

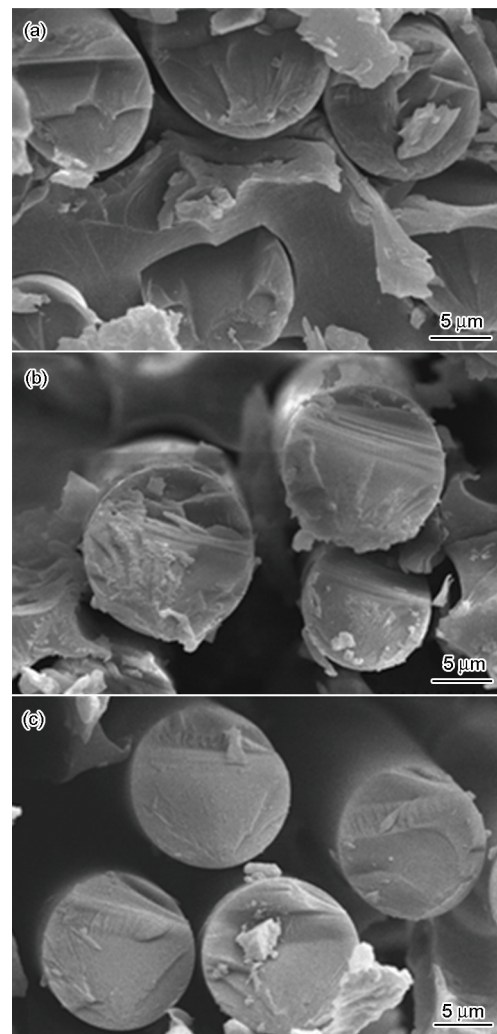


图3 189 不饱和聚酯玻璃钢加速老化前后断面 SEM 像

Fig.3 SEM images of fracture surfaces of 189 GFRP before (a) and after aging for 60 d (b) and 150 d (c)

围有少量树脂残留,树脂基体与纤维界面间作用力遭到严重破坏,宏观表现为玻璃钢的力学强度降低。老化 150 d 后,纤维周围几乎没有树脂残留,树脂基体结构破坏严重,这是由于不饱和聚酯树脂水解造成的。

MFE-2 环氧乙烯基酯玻璃钢加速老化前后冲击断面的 SEM 像如图 4 所示。可以看出,随着老化时间增加,树脂基体-纤维界面间的缝隙逐渐变宽,界面间作用力逐渐减弱,宏观表现为玻璃钢的力学强度不断降低。相同老化时间下,MFE-2 环氧乙烯基酯树脂基体的破坏程度比 189 不饱和聚酯树脂基体的破坏程度小。MFE-2 环氧乙烯基酯树脂基体具有更好的耐海水腐蚀性能。

3.4 玻璃钢寿命预测

上海玻璃钢研究院跟踪研究了 189 不饱和聚酯玻璃钢在海洋环境中的自然老化行为^[13],不同老化

时间的弯曲强度保留率的实测数据及拟合曲线如图 5 所示。

拟合曲线的方程为:

$$S_1 = 58.60 \exp(-0.2384t_1) + 40.85 \exp(0.002811t_1) \quad (1)$$

式中: S_1 为老化 t_1 时间后玻璃钢的弯曲强度保留率,%; t_1 为自然老化时间, a。

本实验采用的加速老化条件 (70 °C, 3.5% (质量分数) NaCl 溶液) 下, 189 不饱和聚酯玻璃钢不同老化时间下弯曲强度保留率的实测数据及拟合曲线见图 6。

拟合曲线的方程为:

$$S_2 = 58.92 \exp(-0.005739t_2) + 41 \exp(-0.2716t_2) \quad (2)$$

式中: S_2 为老化 t_2 时间后玻璃钢的弯曲强度保留率,%; t_2 为加速老化时间, d。

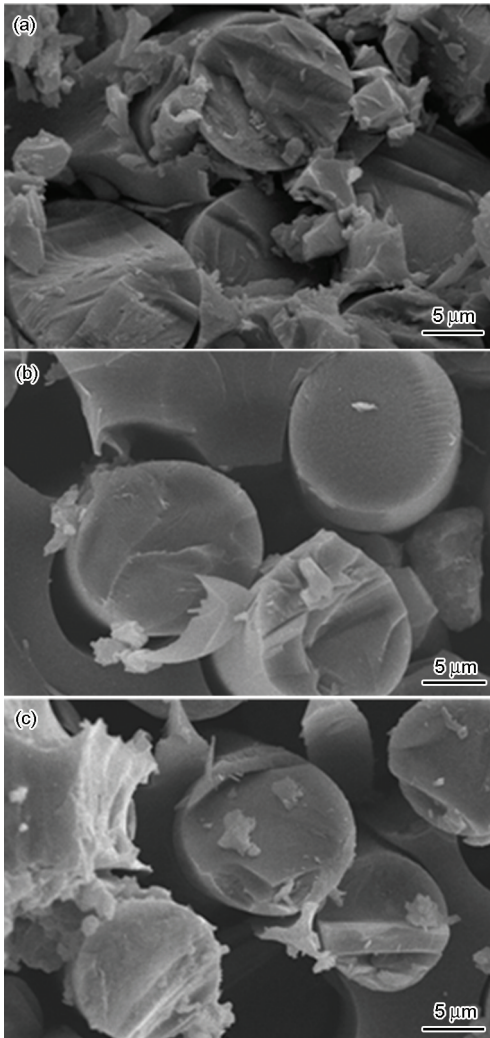


图 4 MFE-2 环氧乙烯基酯玻璃钢加速老化前后断面 SEM 像

Fig.4 SEM images of fracture surfaces of MFE-2 GFRP before (a) and after aging for 60 d (b) and 150 d (c)

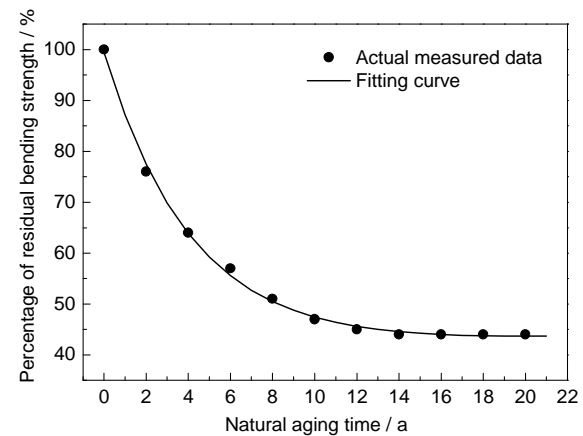


图 5 自然海洋环境下玻璃钢的弯曲强度保留率与老化时间的关系^[13]

Fig.5 Effect of natural aging time on bending strength of the UP GFRP^[13]

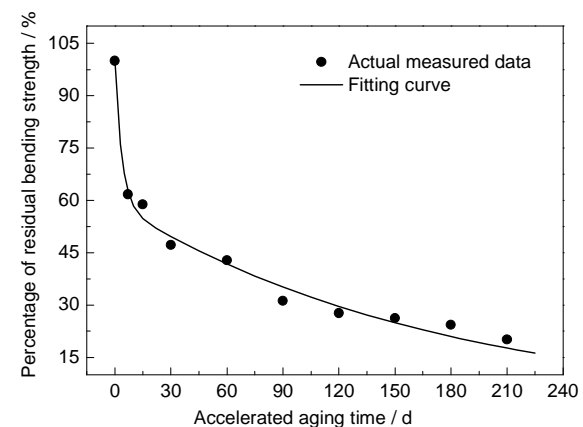


图 6 加速老化条件下不饱和聚酯玻璃钢弯曲强度保留率与老化时间的关系

Fig.6 Effect of accelerated aging time on bending strength of the UP GFRP

表1 不同老化时间渗入混凝土表层Cl⁻含量Table 1 Content of Cl⁻ permeating from seawater into the concrete at different time

(mass fraction / %)

Immersion time d	189 GFRP wrapped	MFE-2 GFRP wrapped
30	0	0
60	0	0
90	0.0015	0
120	0.0025	0
150	0.0037	0
180	0.0069	0
210	0.0097	0.0020

联立方程 (1) 和 (2), 令 $S_1=S_2$, 可得:

$$\frac{t_1}{t_2} = \frac{10 \text{ a}}{30 \text{ d}} \quad (3)$$

这表明: 自然老化 10 a 后, 不饱和聚酯玻璃钢的弯曲强度保留率与加速老化 30 d 后的弯曲强度保留率相等。也即, 本实验采用的加速老化条件下, 30 d 的老化强度相当于在海洋环境下自然老化 10 a 的老化强度。可以采用这一结论对服役在海洋环境下的玻璃钢进行寿命预测。

3.5 Cl⁻渗透时间

不同加速老化时间下, 渗入混凝土表层的Cl⁻含量见表1。可以看出, 189 不饱和聚酯玻璃钢包覆的混凝土试样加速老化 90 d 后, 在混凝土表层检测到有Cl⁻渗入, 渗入的Cl⁻含量随时间的延长逐渐增加; 而MFE-2 环氧乙烯基酯玻璃钢包覆的混凝土试样加速老化 210 d 后才在混凝土表层检测到有Cl⁻渗入。由于不饱和聚酯玻璃钢在老化过程中, 树脂不断水解, 产生裂纹, 水分子及Na⁺和Cl⁻很容易通过裂纹向玻璃钢内部渗透。环氧乙烯基酯玻璃钢在老化过程中没有出现裂纹, 水分子及Na⁺和Cl⁻只能通过玻璃钢内部孔隙及玻璃纤维-树脂界面间的毛细孔缓慢向玻璃钢内部渗透, 渗透速率较慢。

由表1 Cl⁻渗透时间可以看出, 加速老化条件下, Cl⁻穿透 2 mm 厚的 189 不饱和聚酯玻璃钢及MFE-2 环氧乙烯基酯玻璃钢分别需要 90 和 210 d, 因此根据式 (3) 的结论, 2 mm 厚的 189 不饱和聚酯玻璃钢的抗Cl⁻渗透寿命约为 30 a, 而 2 mm 厚的MFE-2 环氧乙烯基酯玻璃钢的抗Cl⁻渗透寿命约为 70 a。

4 结论

(1) 加速老化条件下, 189 不饱和聚酯玻璃钢的

树脂基体发生了水解腐蚀反应, 210 d 后的质量变化率为-7.7%, 玻璃钢表面产生大量微裂纹; MFE-2 环氧乙烯基酯玻璃钢的树脂基体未发生水解腐蚀反应, 质量变化率在 120 d 后稳定为 0.32%。

(2) 加速老化条件下, Cl⁻穿透 2 mm 厚的不饱和聚酯玻璃钢包覆层需要 90 d, 此时不饱和聚酯玻璃钢试样的弯曲强度保留率约为 30%; Cl⁻穿透 2 mm 厚的环氧乙烯基酯玻璃钢包覆层需要 210 d, 此时环氧乙烯基酯玻璃钢试样的弯曲强度保留率也约为 30%。

(3) 2 mm 厚的 189 不饱和聚酯玻璃钢的抗自然海水Cl⁻渗透寿命约为 30 a, 2 mm 厚的MFE-2 环氧乙烯基酯玻璃钢的抗Cl⁻渗透寿命约为 70 a。MFE-2 环氧乙烯基酯玻璃钢能满足桩基工程玻璃钢包覆防腐的高耐久性要求, 应用前景广阔。

参考文献

- [1] Wu J Q, Qian F F, Wang P, et al. Development of research on steel pipe pile durability and application [J]. J. Ningbo Eng. Univ. Technol., 2010, 22(3): 66
(吴军强, 钱菲菲, 王鹏等. 钢管桩耐久性研究的发展与应用 [J]. 宁波工程学院学报, 2010, 22(3): 66)
- [2] Cheng X D, Sun L F, Cao Z F, et al. Cracking process analysis of concrete cover caused by non-uniform corrosion [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2015, 35(3): 257
(程旭东, 孙连方, 曹志峰等. 钢筋非均匀锈蚀导致的混凝土保护层胀开裂过程分析 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2015, 35(3): 257)
- [3] Chang A L, Song S Z. A preliminary on corrosion monitoring and detecting of metal structure in simulated sea splash zone [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2012, 32(3): 247
(常安乐, 宋诗哲. 模拟海洋环境浪花飞溅区的金属构筑物腐蚀检测 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2012, 32(3): 247)
- [4] Wang D D, Wang C Q, Shi B L, et al. Field sampling, analysis and research on durability of large diameter cylindrical piles [J]. Chin. Harbor Eng., 2008, (1): 39
(汪冬冬, 王成启, 时蓓玲等. 大管桩现场取样分析与耐久性研究 [J]. 中国港湾建设, 2008, (1): 39)
- [5] Cai R H. Discussion on design useful life of 100 years of piled wharfs [J]. Chin. Harbor Eng., 2009, (2): 21
(蔡锐华. 试论高桩码头设计使用年限 100 年 [J]. 中国港湾建设, 2009, (2): 21)
- [6] Bian L, Xiao J, Zeng J, et al. Effects of seawater immersion on water absorption and mechanical properties of GFRP composites [J]. J. Compos. Mater., 2012, 46(25): 3151
- [7] Berkettis K, Tzetzis D, Hogg P J. The influence of long term water immersion ageing on impact damage behaviour and residual compression strength of glass fibre reinforced polymer (GFRP) [J]. Mater. Des., 2008, 29(7): 1300
- [8] Hiroaki A, Yoshikazu M, Hiromasa N. Long-term exposure test for corrosion control of steel pipe piles [A]. Coast Technology Re-

- search Center Symposium [C]. Tokyo, 2006
- [9] Lu X F. Anti-corrosion technology of PHC piles of Donghai bridge [A]. The 14th Asia Pacific Corrosion Control Meeting Modern Bridge Structure Anticorrosion Technology BBS Symposium [C]. Shanghai, 2007
- (陆旭峰. 东海大桥PHC管桩防腐技术 [A]. 第十四届亚太腐蚀控制会议现代桥梁结构防腐技术论坛文集 [C]. 上海, 2007)
- [10] Huang G. Behaviors of glass fiber/unsaturated polyester composites under seawater environment [J]. Mater. Des., 2009, 30(4): 1337
- [11] Dai H, Zhou R P. The molecular design of alkali-resisting epoxy vinyl ester resins [J]. Fiber Reinf. Plast./Compos., 2014, (2): 59 (戴华, 周润培. 耐碱环氧乙烯基酯树脂的分子设计 [J]. 玻璃钢/复合材料, 2014, (2): 59)
- [12] Assarar M, Scida D, El Mahi A, et al. Influence of water ageing on mechanical properties and damage events of two reinforced composite materials: Flax- fibres and glass- fibres [J]. Mater. Des., 2011, 32(2): 788
- [13] Zhou J. Properties research of GFRP composites after natural ageing of 21 years [J]. Fiber Reinf. Plast./Compos., 1995, (4): 1 (周杰. 21年玻璃钢自然老化性能研究 [J]. 玻璃钢/复合材料, 1995, (4): 1)